

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 997 132 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.05.2000 Patentblatt 2000/18

(51) Int. Cl.⁷: **A61K 6/083**, C03C 3/066,
C03C 3/118

(21) Anmeldenummer: 99118560.4

(22) Anmeldetag: 20.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.10.1998 DE 19849388

(71) Anmelder: **Schott Glas**
55122 Mainz (DE)

(72) Erfinder:
• **Kunert, Christian**
55118 Mainz (DE)
• **Kessler, Susanne**
84030 Ergolding (DE)
• **Paschke, Hartmut, Dr.**
84030 Ergolding (DE)
• **Weitzel, Alwin**
55120 Mainz (DE)
• **Wölfel, Ute**
55130 Mainz (DE)

(54) **Bariumfreies röntgenopakes Dentalglas und Dentalglas-Kunststoff-Komposit sowie deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft ein bariumfreies röntgenopakes Dentalglas, ein das Glas enthaltendes Dentalglas-Kunststoff-Komposit sowie deren Verwendung als Zahnfüllung, wobei das Dentalglas folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) aufweist: SiO₂ 20- 45, Al₂O₃ 5-35, B₂O₃ 1 - 10, Na₂O 1 - 10, K₂O 0-8, Cs₂O 0-8, Summe aller Alkalimetall-Oxide 1 - 15, CaO 0-8, SrO 0- 27, ZnO 2 -20, ZrO₂ 2 - 10, P₂O₅ 0 - 10, La₂O₃ 0 - 10, F 2 - 20, der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ > 20 Gew.-% ist, und die Brechzahl n_d des Dentalglases im Bereich von 1,47 bis 1,70 liegt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein bariumfreies röntgenopakes Dentalglas, ein das Glas enthaltendes Dentalglas-Kunststoff-Komposit sowie deren Verwendung.

5 [0002] Für Zahnfüllungen werden in zunehmendem Maße Dentalglas-Kunststoff-Komposite eingesetzt, um mögliche Nebenwirkungen von Amalgam-Füllungen zu umgehen und um einen besseren ästhetischen Eindruck zu erzielen. Dentalglas-Kunststoff-Komposite bestehen in der Regel aus einem anorganischen Anteil und einem organischen Kunststoff-Binder. Der anorganische Anteil besteht überwiegend aus Glaspulver. An das verwendete Glaspulver werden neben den für eine gute Füllung notwendigen Pulvereigenschaften auch noch bestimmte Anforderungen an die

10 [0003] physikalischen und chemischen Eigenschaften des für das Pulver zu verwendenden Glases gestellt. Das Glaspulver muß hinsichtlich der Brechzahl möglichst gut an die verwendete Kunstharzmatrix angepaßt sein, um die teiltransparente Erscheinung von natürlichem Zahnschmelz zu imitieren und damit den hohen ästhetischen Anforderungen zu genügen.

[0004] Brechzahldifferenzen zwischen Glas und Kunstharz über 0,05 bewirken eine unerwünscht hohe Opazität des Dentalglas-Kunststoffverbundes und sind daher zu vermeiden.

15 Darüber hinaus muß das Glaspulver bei der Herstellung der Komposite eine gute Verarbeitbarkeit sowie ein günstiges Abbindeverhalten besitzen und nach der Aushärtung eine hohe Festigkeit gewährleisten.

[0005] Weiterhin wichtig ist, daß die thermische Ausdehnung des Dentalglas-Kunststoff-Komposits im Verwendungsbereich der Füllung, d. h. bei Temperaturen zwischen 30°C und 70°C der des Zahnmaterials angepaßt ist, um sicherzustellen, daß die Füllung eine ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit aufweist. Gerade durch den Wechsel von kalten und heißen Speisen ist hier die Gefahr gegeben, daß sich die Füllung durch derartige thermische Wechselbelastung lockert und sich somit ein Spalt zwischen Füllung und Zahn bildet, der einen bevorzugten Angriffspunkt für Sekundärkaries darstellt.

[0006] Üblich ist ein möglichst kleiner Ausdehnungskoeffizient für das Glas, weil damit die verhältnismäßig hohe thermische Ausdehnung des Kunstharz-Binders kompensiert werden kann.

[0007] Die Röntgenopazität von Dentalgläsern oder -materialien wird nach DIN ISO 4049 relativ zur Röntgenabsorption von Aluminium als Aluminium-Gleichwertdicke (Al-GWD) angegeben. Die Al-GWD ist die Dicke einer Aluminium-Probe, die die gleiche Absorption bewirkt wie eine 2 mm dicke Probe des zu prüfenden Materials. Eine Al-GWD von 4 mm bedeutet also, daß ein Glasplättchen von 2 mm Dicke dieselbe Röntgenschwächung bewirkt wie ein Aluminiumplättchen von 4 mm Dicke. Von röntgenopaken Dentalgläsern wird eine Al-GWD von mindestens 4 mm gefordert. Dadurch ist im Einsatz als Zahnfüllung auf Röntgenaufnahmen eine ausreichend gute Unterscheidbarkeit zwischen Füllung und Zahnschmelz sichergestellt. Auftretende Spalten und Karies können gut erkannt werden.

[0008] Weiterhin muß eine gute chemische Beständigkeit des Glaspulvers gegen Wasser, Säuren und Laugen zu einer langen Lebensdauer der Zahnfüllung beitragen. Wegen möglicher toxischer Nebenwirkungen soll auf die Verwendung von Barium-Bestandteilen in dem Glas verzichtet werden, obwohl diese Bestandteile eine gute Röntgenopazität hervorrufen. Die Verwendung von bleihaltigen Bestandteilen ist aus toxischen Gesichtspunkten ebenfalls unerwünscht.

35 [0009] Die DE 32 48 357 A1 beschreibt einen pulverförmigen Dentalwerkstoff auf der Grundlage von Calciumaluminiumfluorosilicatgläsern (a) und für Dentalzwecke üblichen Metallen (b) und weiteren Komponenten, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er wenigstens einen Teil von (a) als gesinterte Mischung mit (b) enthält. Die verwendeten Pulver von (a) bestehen aus (Gew.-% berechnet als Oxide) SiO₂ 20-60, Al₂O₃ 10- 50, CaO 1 - 40, F 1 -40, Na₂O 0- 10, P₂O₅ 0-10 und insgesamt 0 - 20 Gew.-%, berechnet als Oxide, an B, Bi, Zn, Mg, Sn, Ti, Zr, La oder anderen dreiwertigen Lanthanidoxiden, K, W, Ge.

[0010] Die US 5,215,459 betrifft die Verwendung von Glasionomerzementen für gesteuerte Geweberegenerationen. Die für das Glaspulver genannten Zusammensetzungsbereiche entsprechen den in DE 32 48 357 A1 genannten mit zusätzlich SrO als fakultativen Bestandteil mit 0 - 40 Gew.-%, wobei CaO und/oder SrO wenigstens 1 Gew.-% beträgt. Um das Glas röntgensichtbar zu machen, können 10 bis 20 Gew.-% La₂O₃ hinzugefügt werden.

[0011] Die in den oben genannten Schriften beschriebenen Gläser weisen einen verhältnismäßig geringen Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ (≤ 20 Gew.-%) auf.

50 [0012] Die US 4,775,592 beschreibt ein Fluoroaluminosilicatglas-Pulver für die Verwendung als Dentalglasionomerzement, dessen Oberfläche mit einem Metallfluorid oder einem Fluoro-Komplexsalz nachbehandelt ist. Die aufwendige Nachbehandlung dient hierbei dazu, die erforderlichen Verarbeitungseigenschaften sowie eine hohe Druckfestigkeit des Zements zu erzielen. Die Zusammensetzung des verwendeten Fluoroaluminosilicatglas-Pulvers kann in einem weiten Zusammensetzungsbereich liegen. Es wird hergestellt durch Erschmelzen der Komponenten in (Gew.-%) SiO₂ 25 - 50, Al₂O₃ 15 - 40, F 10 - 40 und Phosphat 0 - 20. Dabei kann F als Fluorid von Zn, Al, Y, La, Zr, Alkalien und Erdalkalien und Phosphat als Phosphat von Alkalien, Erdalkalien, Zn, Al, Y, La, Zr eingeführt werden. In das Glas können auch Y-, La-, Zn-, Ti-, Zr- und Erdalkalioxide eingeführt werden.

55 [0013] In der JP 61-215234 A wird eine Glaszusammensetzung für die Verwendung als Glasionomerzement, geeignet als Dentalzement, beansprucht. Es wird ein weitgefaßter Zusammensetzungsbereich, bestehend aus einer

Vielzahl möglicher Komponenten beansprucht. Nach der Schrift ist es dennoch nur möglich, Gläser mit einer relativ niedrigen Brechzahl in einem zudem engen Bereich von 1,46 bis 1,60 einzustellen. Gläser mit Brechzahlen im für neuartige Dentalmaterialien günstigen Bereich $> 1,60$ werden nicht beschrieben. Dabei ist ein Ba-Gehalt von bis zu 35 Gew.-% möglich. Der in zwei Beispielen angegebene Ba-Gehalt von 20,31 und 3,92 Gew.-% ist aus toxikologischen Gründen bedenklich und entspricht nicht den Erfordernissen an moderne Dentalgläser.

[0014] Auffallend bei dieser Schrift und der US 4,775,592 ist der beanspruchte hohe F-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-% sowie der fakultative Gehalt an B^{3+} und P^{5+} von jeweils 0 bis 8 Gew.-% (JP 61-215234 A) bzw. Phosphat 0 bis 20 Gew.-% (US 4,775,592). Die Herstellung eines ungetrübten Dentalglases mit hohem F-Gehalt ohne zwingende Anwesenheit von B^{3+} und/oder P^{5+} ist schwierig.

[0015] Die US 3,971,754 beschreibt die Herstellung eines Zahnfüllmaterials unter Verwendung eines barium-, zink- und zirkoniumfreien Glases, welches zur Einstellung einer Röntgenopazität Oxide und Carbonate von Lanthan, Hafnium, Strontium oder Tantal im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% enthält.

[0016] Die JP 6-39031 A beschreibt zinkfreie röntgenopake Implantatmaterialien auf der Basis von Calcium- und Strontiumapatit-Glaskeramiken. In den beschriebenen Zusammensetzungen wird als röntgenabsorbierende Komponente in nahezu allen Fällen ausschließlich SrO eingesetzt, lediglich in 2 Beispielen wird bis zu 5 Gew.-% ZrO_2 verwendet. Flußmittel wie Na_2O oder B_2O_3 sind allenfalls in sehr geringen Mengen (max. 0,5 Gew.-%) enthalten.

[0017] Die JP 5-331017 A beschreibt zink- und zirkoniumfreie Glaspulver für Dentalzemente, deren röntgenabsorbierende Wirkung auf dem Einsatz von SrO und La_2O_3 (bis 20 Gew.-%) beruht.

[0018] In der DE 3788816 T2 wird ein Verfahren zur Herstellung von radioopakem, vernetztem Poly(carbonsäure)-Zahnzement mit einem fluorhaltigen, zink- und zirkoniumfreien Glaspulver beschrieben. Die notwendige Röntgenabsorption wird durch einen Zusatz von 5 bis 35 Gew.-% SrO eingestellt.

[0019] In der US 4,215,033 wird ein Dental-Harz-Komposit beansprucht, bestehend aus einem Harz und einem nichttoxischen, alkali- und fluoridfreien Füllstoff, wobei der Füllstoff aus einem zweiphasigen Boroaluminosilicat-Glas besteht und eine Phase teilweise wieder entfernt wird. Das Glas kann Zusätze von SrO, CaO und ZnO oder SrO/ZrO_2 enthalten.

[0020] Die DE 44 43 173 C2 beansprucht ebenfalls ein bariumfreies, hoch siliciumhaltiges (50 bis 75 Gew.-% SiO_2) Dentalglas mit guter Röntgenabsorption.

[0021] Weiterhin ist aus der DE 43 23 143 C1 ein barium-, zink- und zirkoniumfreies Dentalglas mit hoher Röntgenabsorption und einer Brechzahl $n_d \leq 1,56$ bekannt, das eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis besitzt von SiO_2 45-65, B_2O_3 5-20, Al_2O_3 5-20, CaO 0-10, SrO 15-35 und F_2O 0-2. Die gute Röntgenopazität wird hier durch einen verhältnismäßig hohen Anteil an SrO erreicht.

[0022] Aufgabe der Erfindung ist es, ein bariumfreies röntgenopakes Dentalglas für die Verwendung in Dentalglas-Kunststoff-Kompositen zu finden sowie ein Dentalglas-Kunststoff-Komposit, das ein solches Dentalglas enthält, bereitzustellen. Das Dentalglas und das Dentalglas-Kunststoff-Komposit sollen dabei preiswert und dennoch hochwertig und körperverträglich sowie zum passiven und aktiven Zahnschutz geeignet sein und hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, des Abbindeverhaltens und der Festigkeit vorzügliche Eigenschaften aufweisen.

Die Brechzahl n_d des Dentalglases soll an die zur Verfügung stehenden Dentalkunststoffe, besonders an solche mit einer Brechzahl $n_d > 1,60$, angepaßt sein, und so den an ein Dentalglas-Kunststoff-Komposit gestellten ästhetischen Anforderungen nach einem natürlichen Aussehen genügen.

[0023] Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 beschriebene Dentalglas, durch das in Anspruch 11 beschriebene Dentalglas-Kunststoff-Komposit und deren in Anspruch 16 beschriebene Verwendung gelöst.

Das erfindungsgemäße Dentalglas erreicht die Eigenschaften bariumhaltiger Dentalgläser bezüglich der geforderten Röntgenabsorption ohne Einsatz von Bariumverbindungen oder anderer gesundheitlich bedenklicher Substanzen.

[0024] Im Gegensatz zu herkömmlichen Dentalgläsern wird die benötigte Röntgenopazität nicht nur durch eine Komponente allein bewirkt, sondern vielmehr durch eine Kombination verschiedener röntgenabsorbierender Elemente, deren Wirkungen sich vorzugsweise gegenseitig ergänzen, da sie unterschiedliche Bereiche der Strahlung der Röntgenröhre absorbieren.

[0025] Der Mindestgehalt an ZnO in den erfindungsgemäßen Gläsern ermöglicht die Ausnutzung der bakteriostatischen Wirkung von Zn^{2+} , insbesondere im kritischen Grenzbereich zwischen Füllung und umgebenden Zahn.

Die Brechzahl n_d des Dentalglases läßt sich über einen weiten Bereich von 1,47 bis 1,70 variieren, wobei über den gesamten Bereich die genannten weiteren Anforderungen erfüllt werden.

[0026] Die Brechzahlen n_d der Dentalgläser entsprechen denen der üblichen zur Verfügung stehenden Dentalkunststoffe. Für einen bestimmten Dentalkunststoff mit vorgegebener Brechzahl n_d , insbesondere auch für neuere hochbrechende Kunstharze mit $n_d > 1,6$, wie beispielsweise in US 5,679,710 beschrieben, wird ein Dentalglas mit übereinstimmender Brechzahl bereitgestellt. Damit läßt sich ein dem natürlichen Zahnschmelz entsprechendes Erscheinungsbild des Dentalglas-Kunststoff-Komposits ermöglichen.

[0027] Das Glas enthält 20-45 Gew.-% SiO_2 als glasbildenden Bestandteil. Bei niedrigeren Gehalten steigt die Kristallisationsneigung in unzulässiger Weise an, so daß keine für den gewünzchten Einsatzzweck geeigneten klaren Glä-

ser erhalten werden können. SiO_2 -Gehalte über 45 Gew.-% führen zu unvorteilhaft hohen Schmelztemperaturen, während gleichzeitig die hohe Röntgenopazität und der Mindestfluoridgehalt nicht erreicht werden können.

Al_2O_3 wird im Bereich 5-35 Gew.-% und P_2O_5 im Bereich 0-10 Gew.-% eingesetzt. Der Mindestgehalt an Al_2O_3 ist erforderlich, um ein Netzwerk mit geeigneten strukturellen Einheiten zu schaffen, die einen Einbau von Fluorid im erforderlichen Maß und somit die Herstellung klarer Gläser ermöglichen. Insbesondere bei hohen Fluoridgehalten wird dazu auch vorzugsweise P_2O_5 eingesetzt. Höhere Al_2O_3 -Gehalte als 35 Gew.-% führen zu unvorteilhaft hohen Schmelztemperaturen, P_2O_5 -Gehalte über 10 Gew.-% bewirken eine hohe Entmischungsneigung der Gläser sowie eine für die weitere Verarbeitung der Gläser und den späteren Einsatz unzureichende chemische Beständigkeit. 1-10 Gew.-% Na_2O werden in den erfindungsgemäßen Gläsern als Flußmittel zur Senkung der Schmelztemperatur eingesetzt. Denselben Zweck erfüllen K_2O und Cs_2O , welche gegebenenfalls zusätzlich eingesetzt werden können, wobei der Gesamtalkaligehalt der Gläser 15 Gew.-% nicht überschreiten sollte, um eine ausreichende chemische und mechanische Beständigkeit zu gewährleisten. Der Einsatz von K_2O und Cs_2O ist insbesondere dann empfehlenswert, wenn zur Erzielung einer besonders hohen Röntgenopazität bei gleichzeitig hoher Brechzahl die Forderung nach preisgünstigen Rohstoffen an Bedeutung verliert. Der Gehalt soll jedoch auf je maximal 8 Gew.-% beschränkt sein.

B_2O_3 kann ähnlich den Alkalien in Gehalten bis 10 Gew.-% als Flußmittel eingesetzt werden. Neben der erniedrigenden Wirkung auf die Schmelztemperatur führt der Einsatz von B_2O_3 gleichzeitig zu einer Verbesserung der Kristallisationsstabilität der Gläser, so daß auch bei höheren Fluoridgehalten noch klare, nicht kristallisierende Gläser erhalten werden können. Höhere Konzentrationen als 10 Gew.-% sind nicht zu empfehlen, da sonst die chemische Beständigkeit zurückgeht.

ZnO wird im Bereich zwischen 2 und 20 Gew.-% eingesetzt. Bei Gehalten unter 2 Gew.-% ist die geforderte bakterio-statische Wirkung der mit den erfindungsgemäßen Gläsern hergestellten Dentalmaterialien nicht mehr sichergestellt. Höhere Gehalte als 20 Gew.-% führen zu einer verschlechterten chemischen Beständigkeit. Zudem wird dann die Grenze der Löslichkeit für ZnO für dieses Glassystem erreicht, so daß Kristallisationsprobleme auftreten. Des weiteren wirkt sich die Zugabe von ZnO günstig auf das Abbindeverhalten aus.

Zusammen mit dem genannten ZnO -Gehalt gewährleistet ein ZrO_2 -Gehalt zwischen 2 und 10 Gew.-% eine ausreichende Röntgenabsorption der erfindungsgemäßen Gläser. Ein Mindestgehalt von 2 Gew.-% garantiert zudem die gewünschte chemische Beständigkeit; die mechanischen Eigenschaften, und besonders die Zug- und Druckfestigkeit werden hierbei verbessert, während sich mit ZrO_2 -Gehalten über 10 Gew.-% der Brechwert n_d nicht im gewünschten Bereich zwischen 1,47 und 1,70 einstellen läßt und gleichzeitig die Schmelztemperaturen und insbesondere die Kristallisationsneigung in unerwünschter Weise ansteigen.

Insbesondere bei niedrigen ZnO - und ZrO_2 -Gehalten ist für eine hohe Röntgenopazität die Zugabe von bis zu 27 Gew.-% SrO empfehlenswert. Die Zugabe von SrO beeinflusst die Brechzahl und wirkt sich günstig auf die Schmelzeigenschaften und das Abbindeverhalten aus. SrO -Gehalte über 27 Gew.-% führen jedoch zu verstärkter Kristallisation und sollten vermieden werden. Insbesondere bei SrO -freien Gläsern ist es bevorzugt, durch eine Zugabe von bis zu 8 Gew.-% CaO das gewünschte Abbindeverhalten zu fördern. Durch Zugabe von bis zu 10 Gew.-% La_2O_3 läßt sich die geforderte hohe Röntgenabsorption besonders gut einstellen. Die charakteristische Röntgenabsorption von ZnO , ZrO_2 und SrO wird insbesondere durch die charakteristische Röntgenabsorption von La_2O_3 hervorragend ergänzt. Dadurch erhält man eine ausreichend hohe Röntgenabsorption über den gesamten Energiebereich der für medizinische Zwecke verwendeten Röntgenstrahlung.

Um die an Dentalgläser gestellten Anforderungen zu erfüllen, muß der Gesamtgehalt der Komponenten B_2O_3 , ZnO , ZrO_2 und La_2O_3 mindestens größer 20 Gew.-% betragen.

Fluorid, eingesetzt als Kryolith (Na_3AlF_6), AlF_3 , SrF_2 oder als Fluorid der weiteren eingesetzten Elemente, dient im Bereich zwischen 2 und 20 Gew.-% neben der Erzielung einer niedrigen Brechzahl n_d auch als erwünschtes Fluoriddepot im Dentalmaterial, welches im Laufe der Zeit Fluorid an die umgebende Zahnschmelz abgibt. Außerdem wird die Herstellung klarer Gläser ermöglicht. Dafür ist ein Mindestgehalt von 2 Gew.-% erforderlich. Gehalte über 20 Gew.-% sind zu vermeiden, da dann die Entmischungs- und Kristallisationsneigung der Gläser bei der Herstellung drastisch ansteigt. Zudem ist dann mit erheblichen Fluoridverlusten bei der Schmelze zu rechnen, was einen deutlich erhöhten Aufwand beim Personenschutz und bei der Vermeidung umweltgefährdender Dämpfe erfordert. Der Einsatz von Kryolith als Fluoridrohstoff berücksichtigt die Anforderung, für die Herstellung möglichst preisgünstige Rohstoffe einzusetzen.

[0028] Die Brechzahl des erfindungsgemäßen Dentalglases läßt sich dabei im Bereich von 1,47 bis 1,70 einstellen. Damit das Erscheinungsbild der Dentalglas-Kunststoff-Komposite dem von natürlichen Zahnschmelz nahekommt, wird die Brechzahl von Dentalglas und Dentalkunststoff angepaßt. Erfindungsgemäße Dentalgläser mit einer Brechzahl > 1,60 sind insbesondere für den Einsatz von zukunftssträchtigen hochbrechenden Kunstharzen, wie in US 5,679,710 beschrieben, geeignet.

[0029] Brechzahlen im Bereich von 1,47 bis 1,59 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO_2 20 - 45, Al_2O_3 7 - 35, B_2O_3 0,5 - 10, Na_2O 2 - 10, K_2O 0 - 8, Cs_2O 0 - 8, Summe der Alkalimetall-Oxide 2 - 10, CaO 0-5, SrO 0-25, ZnO 2-15, ZrO_2 2-6, P_2O_5 2-10, La_2O_3 0-5 und F 7-20 einstellen. Der Gesamtgehalt an B_2O_3 ,

ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ ist > 20 Gew.-%.

[0030] Brechzahlen im Bereich von 1,49 bis 1,57 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 20 - 44, Al₂O₃ 12 - 22, B₂O₃ 5 - 10, Na₂O 2-8, CaO 0-4, SrO 0-18,5, ZnO 3-15, ZrO₂ 3-6, P₂O₅ 4-10, La₂O₃ 0 - 4 und F 10 - 20 einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ ist > 20 Gew.-%.

5 [0031] Brechzahlen im Bereich von 1,59 bis 1,70 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 20 - 30, Al₂O₃ 5 - 25, B₂O₃ 0 - 10, Na₂O 3 - 10, K₂O 0 - 8, Cs₂O 0 - 8, Summe der Alkalimetall-Oxide 3 - 15, CaO 0 - 8, SrO 0 - 25, ZnO 2 - 20, ZrO₂ 2 - 10, P₂O₅ 0 - 10, La₂O₃ 0 - 10 und F 2 - 10 einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ ist > 20 Gew.-%. Diese Dentalgläser zeichnen sich durch eine besonders gute Röntgenopazität aus.

10 [0032] Insbesondere für hochbrechende Dentalkunststoffe mit einer Brechzahl $n_d > 1,60$ stehen mit den erfindungsgemäßen Dentalgläsern erstmalig bariumfreie röntgenopake Füllgläser mit angepaßter Brechzahl zur Verfügung.

[0033] Brechzahlen im Bereich von 1,59 bis 1,67 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 20 - 30, Al₂O₃ 5 - 25, B₂O₃ 1 - 10, Na₂O 3 - 10, K₂O 0 - 8, Cs₂O 0 - 8, Summe der Alkalimetall-Oxide 5 - 15, CaO 0-5, SrO 10-25, ZnO 8-20, ZrO₂ 4-10, P₂O₅ 2-10, La₂O₃ 3-10 und F 2-7 einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ ist > 20 Gew.-%

15 [0034] Brechzahlen im Bereich von 1,59 bis 1,66 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 20 - 30, Al₂O₃ 5 - 15, B₂O₃ 2-5, Na₂O 3 - 7, K₂O 0 - 5, Cs₂O 0 - 5, Summe der Alkalimetall-Oxide 5 - 13, CaO 0 - 5, SrO 15 - 24, ZnO 10 - 15, ZrO₂ 4 - 9, P₂O₅ 2 - 5, La₂O₃ 3 - 8 und F 2 - 5 einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ ist > 20 Gew.-%.

20 [0035] Die erfindungsgemäßen Gläser können neben SrO, ZrO₂, ZnO und La₂O₃ als weitere röntgenabsorbierende Komponenten Oxide der Gruppen (Sc₂O₃, Y₂O₃, Nb₂O₅, Gd₂O₃, Yb₂O₃) und (HfO₂, Ta₂O₅, WO₃) bis zu je 10 Gew.-% pro Gruppe enthalten. Für die Herstellung von preisgünstigen Gläsern mit niedrigen Brechzahlen werden diese Komponenten vorzugsweise nicht eingesetzt. In diesen Fällen wird die Röntgenopazität durch eine Kombination aus ZnO, ZrO₂, SrO und ggf. La₂O₃ gewährleistet.

25 [0036] Für die zahnärztliche Praxis ist die gute Erkennbarkeit der Füllung im Röntgenbild von hoher Bedeutung. Die erfindungsgemäßen Dentalgläser besitzen Aluminiumgleichwertdicken von mindestens 4 mm und erfüllen damit die erforderlichen Eigenschaften für die Verwendung in der Zahnrestauration.

[0037] Das Dentalglas kann aufgrund seiner Zusammensetzung, aus bei der Glasherstellung gängigen Verbindungen, preiswert hergestellt werden. Durch die vorteilhafte Kombination dieser Verbindungen konnte ein, bezüglich Festigkeit, Abbindeverhalten und Verarbeitbarkeit, hochwertiges und körpervertägliches Dentalglas gefunden werden. Ein erfindungsgemäßes Dentalglas-Kunststoff-Komposit und ein hierfür geeignetes Dentalglas zeichnet sich nicht nur durch die hervorragende Verwendung zum passiven Zahnschutz aus, z. B. in Form von Zahnfüllungen, sondern kann aufgrund seiner Zusammensetzung, besonders durch die Verwendung der bakteriostatischen Komponente Zink und Fluorid, aktiv am präventiven Zahnschutz mitwirken.

35 [0038] Die erfindungsgemäßen Gläser werden folgendermaßen hergestellt: Die Rohstoffe, bevorzugt Carbonate und Fluoride, werden abgewogen und anschließend gründlich gemischt. Das Glasgemenge wird bei ca. 1400 - 1540°C eingeschmolzen und gut homogenisiert. Die Temperatur beim Gießen beträgt 1280-1460°C. Der Guß erfolgt vorzugsweise auf wassergekühlte Stahlplatten oder -walzen. Die klaren Glasplättchen mit Dicken bis 2 mm können anschließend leicht mit bekannten Mitteln zu Glaspulvern für Dentalanwendungen aufgemahlen werden. Ein Schmelzbeispiel zur Herstellung eines Dentalglases entsprechend Beispiel 1.4 ist in Tabelle 3 angeführt.

40 [0039] Nach seiner Herstellung wird aus dem Glas in an sich bekannter Weise z. B. durch Mahlen und ggf. Sieben ein Glaspulver hergestellt, das die für Dentalzwecke übliche mittlere Teilchengröße von $\leq 10 \mu\text{m}$, insbesondere 0,5 bis $5 \mu\text{m}$, bevorzugt 0,7 bis $1,5 \mu\text{m}$ besitzt. Die Pulverkörnung spielt eine wichtige Rolle, sie beeinflusst die Polierbarkeit der Komposite, sowie die Abrasions- und mechanische Festigkeit. Zur Erzielung guter mechanischer Eigenschaften ist in üblicher Weise eine nicht zu enge Korngrößenverteilung günstig, wie sie z. B. durch übliche Vermahlung und Absiebung der Grobanteile erreicht wird. Eine maximale Teilchengröße von $40 \mu\text{m}$, vorzugsweise $20 \mu\text{m}$, insbesondere $10 \mu\text{m}$ sollte nicht überschritten werden. In dieser Form ist das Glaspulver zur Verwendung als Füllmittel für als Zahnfüllungen verwendete Dental-Komposite besonders geeignet.

50 [0040] Es ist vielfach üblich, die Dentalglaspulver zu silanisieren, wobei die Silanisierung sowohl an sich als auch für diesen Verwendungszweck wohlbekannt ist. Die Silanisierung erleichtert das Erreichen eines hohen Füllgrades im Komposit und wirkt sich günstig auf die mechanischen Eigenschaften des Komposits aus.

[0041] Ein erfindungsgemäßes Dentalglas-Kunststoff-Komposit besteht aus üblichen Dentalkunststoffen und einem erfindungsgemäßen Dentalglaspulver.

55 [0042] Vorzugsweise stimmt die Brechzahl n_d des Dentalglases mit der des Dentalkunststoffs besser als 0,05 überein, wobei die Brechzahl n_d des Dentalkunststoffs bevorzugt $> 1,60$ ist.

[0043] Zur Herstellung von als Zahnfüllung verwendbaren Dental-Kompositen wird das Glaspulver mit in der Zahnmedizin üblichen, härtbaren Kunstharzen gemischt. Als Kunstharze werden überwiegend UV-härtbare Harze auf Acry-

lat-, Methacrylat-, 2,2-Bis-[4-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan-(Bis-GMA-), Urethan-Methacrylat-, Alcandioldimethacrylat- oder Cyanacrylat-basis verwendet. Das zur Füllung verwendete Glaspulver liegt in den fertigen Kunstharzpasten in Gewichtsanteilen von bis zu 80 Gew.-% vor, wobei der Glaspulveranteil aus Festigkeitsgründen so hoch wie möglich zu wählen ist.

- 5 **[0044]** Tabelle 1 enthält 5 Ausführungsbeispiele und Eigenschaften (Brechzahl n_d , Aluminiumgleichwertdicke Al-GWD) im Zusammensetzungsbereich, in dem Dentalgläser mit niedrigen Brechzahlen zu finden sind, Tabelle 2 weitere 5 Beispiele mit hohen Brechzahlen.

Tabelle 1

| Beispiele für niedrigbrechende Gläser (Zusammensetzung in Gew. %) | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Beispiel | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 |
| | | | | | |
| SiO ₂ | 38 | 20 | 25 | 23 | 30 |
| Al ₂ O ₃ | 12 | 12 | 15 | 12 | 12 |
| B ₂ O ₃ | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 |
| Na ₂ O | 2 | 2 | 7 | 7 | 3 |
| SrO | - | 10 | - | 10 | - |
| ZnO | 6 | 15 | 15 | 6 | 15 |
| ZrO ₂ | 3 | 3 | 6 | 3 | 6 |
| P ₂ O ₅ | 5 | 10 | 5 | 10 | 10 |
| La ₂ O ₃ | 4 | 2 | 2 | 4 | 4 |
| F | 20 | 16 | 15 | 15 | 15 |
| B ₂ O ₃ +ZnO+ZrO ₂ + La ₂ O ₃ | 23 | 30 | 33 | 23 | 30 |
| n_d | 1,514 | 1,569 | 1,530 | 1,535 | 1,565 |
| Al-GWD [mm] | 6,3 | 8,1 | 4,6 | 7,3 | 7,0 |

Tabelle 2

| Beispiele für hochbrechende Gläser (Zusammensetzung in Gew.-%) | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| Beispiel | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 |
| | | | | | |
| SiO ₂ | 30 | 25 | 30 | 22 | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 5 | 10 | 7 | 13 | 10 |
| B ₂ O ₃ | 5 | 2 | 5 | 2 | 2 |
| Na ₂ O | 5 | 7 | 6 | 2 | 5 |
| K ₂ O | - | - | - | 2 | 5 |
| Cs ₂ O | - | 3 | - | 5 | 3 |
| Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O | 5 | 10 | 6 | 9 | 13 |
| CaO | 5 | - | - | - | 5 |
| SrO | 24 | 15 | 23 | 20 | 15 |
| ZnO | 10 | 15 | 10 | 15 | 14 |

Tabelle 2 (fortgesetzt)

| Beispiele für hochbrechende Gläser (Zusammensetzung in Gew.-%) | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Beispiel | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 |
| ZrO ₂ | 8 | 8 | 4 | 7 | 9 |
| P ₂ O ₅ | - | 4 | 4 | 3 | 2 |
| La ₂ O ₃ | 3 | 6 | 8 | 6 | 8 |
| F | 5 | 5 | 3 | 3 | 2 |
| B ₂ O ₃ + ZnO + ZrO ₂ + La ₂ O ₃ | 26 | 31 | 27 | 30 | 33 |
| n _d | 1,608 | 1,601 | 1,598 | 1,634 | 1,656 |
| Al-GWD [mm] | 11,4 | 11,3 | 11,3 | 12,3 | 11,9 |

Tabelle 3

| Schmelzbeispiel für 100 kg berechnetes Dentalglas (entsprechend Tabelle 1, Beispiel 1.4) | | | |
|---|--------|-----------------------------------|-------------|
| Komponente | Gew.-% | Rohstoff | Einwaage/kg |
| SiO ₂ | 23,0 | SiO ₂ | 23,01 |
| Al ₂ O ₃ | 12,0 | Al(OH) ₃ | 4,57 |
| Na ₂ O | 7,0 | Na ₃ AlF ₆ | 15,81 |
| P ₂ O ₅ | 10,0 | Al(PO ₃) ₃ | 12,53 |
| B ₂ O ₃ | 10,0 | H ₃ BO ₃ | 17,77 |
| SrO | 10,0 | SrF ₂ | 12,50 |
| ZnO | 6,0 | ZnO | 6,01 |
| ZrO ₂ | 3,0 | ZrO ₂ | 3,06 |
| La ₂ O ₃ | 4,0 | La ₂ O ₃ | 4,01 |
| F | 15,0 | AlF ₃ | 4,49 |
| Summe | 100,0 | | 103,76 |

Patentansprüche

1. Bariumfreies röntgenopakes Dentalglas,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

| | |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 20 - 45 |
| Al ₂ O ₃ | 5 - 35 |
| B ₂ O ₃ | 0 - 10 |
| Na ₂ O | 1 - 10 |
| K ₂ O | 0 - 8 |
| Cs ₂ O | 0 - 8 |

(fortgesetzt)

5

10

15

| | |
|--|--------|
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ | 1 - 15 |
| CaO | 0 - 8 |
| SrO | 0 - 27 |
| ZnO | 2 - 20 |
| ZrO_2 | 2 - 10 |
| P_2O_5 | 0 - 10 |
| La_2O_3 | 0 - 10 |
| F | 2 - 20 |
| $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$ | > 20, |
| und eine Brechzahl n_d von 1,47 bis 1,70. | |

2. Dentalglas nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

20

25

30

35

40

45

| | |
|--|----------|
| SiO_2 | 20 - 45 |
| Al_2O_3 | 7 - 35 |
| B_2O_3 | 0,5 - 10 |
| Na_2O | 2 - 10 |
| K_2O | 0 - 8 |
| Cs_2O | 0 - 8 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ | 2 - 10 |
| CaO | 0 - 5 |
| SrO | 0 - 25 |
| ZnO | 2 - 15 |
| ZrO_2 | 2 - 6 |
| P_2O_5 | 2 - 10 |
| La_2O_3 | 0 - 5 |
| F | 7 - 20 |
| $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$ | > 20, |
| und eine Brechzahl n_d von 1,47 bis 1,59. | |

3. Dentalglas nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

50

55

| | |
|-------------------------|---------|
| SiO_2 | 20 - 44 |
| Al_2O_3 | 12 - 22 |
| B_2O_3 | 5 - 10 |

(fortgesetzt)

5

10

15

| | |
|---|----------|
| Na ₂ O | 2 - 8 |
| CaO | 0 - 4 |
| SrO | 0 - 18,5 |
| ZnO | 3 - 15 |
| ZrO ₂ | 3 - 6 |
| P ₂ O ₅ | 4 - 10 |
| La ₂ O ₃ | 0 - 4 |
| F | 10 - 20 |
| B ₂ O ₃ + ZnO + ZrO ₂ + La ₂ O ₃ | > 20, |
| und eine Brechzahl n _d von 1,49 bis 1,57. | |

4. Dentalglas nach Anspruch 1,

gekennzeichnet durch

20

eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

25

30

35

40

45

| | |
|---|---------|
| SiO ₂ | 20 - 30 |
| Al ₂ O ₃ | 5 - 25 |
| B ₂ O ₃ | 0 - 10 |
| Na ₂ O | 3 - 10 |
| K ₂ O | 0 - 8 |
| Cs ₂ O | 0 - 8 |
| Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O | 3 - 15 |
| CaO | 0 - 8 |
| SrO | 0 - 25 |
| ZnO | 2 - 20 |
| ZrO ₂ | 2 - 10 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 10 |
| La ₂ O ₃ | 0 - 10 |
| F | 2 - 10 |
| B ₂ O ₃ + ZnO + ZrO ₂ + La ₂ O ₃ | > 20, |
| und eine Brechzahl n _d von 1,59 bis 1,70. | |

5. Dentalglas nach Anspruch 1 oder 4

gekennzeichnet durch

50

eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

55

| | |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 20 - 30 |
| Al ₂ O ₃ | 5 - 25 |
| B ₂ O ₃ | 1 - 10 |

(fortgesetzt)

| | |
|---|---------|
| Na ₂ O | 3 - 10 |
| K ₂ O | 0 - 8 |
| Cs ₂ O | 0 - 8 |
| Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O | 5 - 15 |
| CaO | 0 - 5 |
| SrO | 10 - 25 |
| ZnO | 8 - 20 |
| ZrO ₂ | 4 - 10 |
| P ₂ O ₅ | 2 - 10 |
| La ₂ O ₃ | 3 - 10 |
| F | 2 - 7 |
| B ₂ O ₃ + ZnO + ZrO ₂ + La ₂ O ₃ | > 20, |
| und eine Brechzahl von 1,59 bis 1,67. | |

6. Dentalglas nach Anspruch 1, 4 oder 5
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

| | |
|---|---------|
| SiO ₂ | 20 - 30 |
| Al ₂ O ₃ | 5 - 15 |
| B ₂ O ₃ | 2 - 5 |
| Na ₂ O | 3 - 7 |
| K ₂ O | 0 - 5 |
| Cs ₂ O | 0 - 5 |
| Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O | 5 - 13 |
| CaO | 0 - 5 |
| SrO | 15 - 24 |
| ZnO | 10 - 15 |
| ZrO ₂ | 4 - 9 |
| P ₂ O ₅ | 2 - 5 |
| La ₂ O ₃ | 3 - 8 |
| F | 2 - 5 |
| B ₂ O ₃ + ZnO + ZrO ₂ + La ₂ O ₃ | > 20, |
| und eine Brechzahl von 1,59 bis 1,66. | |

7. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6,
gekennzeichnet durch
einen zusätzlichen Gehalt von bis zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide der Gruppe Sc₂O₃, Y₂O₃, Nb₂O₅,
Gd₂O₃, Yb₂O₃, wobei die Summe dieser Oxide nicht größer als 10 Gew.-% ist.
8. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7,
gekennzeichnet durch

einen zusätzlichen Gehalt von bis zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide der Gruppe HfO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , wobei die Summe dieser Oxide nicht größer als 10 Gew.-% ist.

- 5 9. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8,
gekennzeichnet durch
eine Aluminiumgleichwertdicke von mindestens 4 mm.
- 10 10. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Dentalglaspulver eine mittlere Teilchengröße von $\leq 10 \mu\text{m}$, insbesondere von 0,5 bis $5 \mu\text{m}$ besitzt.
11. Dentalglas-Kunststoff-Komposit, enthaltend einen Dentalkunststoff und ein Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 15 12. Dentalglas-Kunststoff-Komposit nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Dentalkunststoff ein überwiegend UV-härtbares Harz auf Acrylat-, Methacrylat-, 2,2-Bis-[4-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan-(Bis-GMA-), Urethan-Methacrylat-, Alcandiolmethacrylat- oder Cyanacrylat-basis ist.
- 20 13. Dentalglas-Kunststoff-Komposit nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Brechzahl n_d des Dentalglases mit der des Dentalkunststoffs besser als 0,05 übereinstimmt.
- 25 14. Dentalglas-Kunststoff-Komposit nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Brechzahl n_d des Dentalkunststoffs $> 1,60$ ist.
- 30 15. Dentalglas-Kunststoff-Komposit nach wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 14,
gekennzeichnet durch
einen Dentalglasgehalt von bis zu 80 Gew.-%.
- 35 16. Verwendung von Dentalgläsern nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder Dentalglas-Kunststoff-Kompositen nach einem der Ansprüche 11 bis 15 zur Zahnfüllung.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 8560

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | GB 2 202 221 A (G C DENTAL IND CORP) 21. September 1988 (1988-09-21) * Seite 12, letzter Absatz - Seite 13, Absatz 1 * | 1-16 | A61K6/083 C03C3/066 C03C3/118 |
| X | US 4 358 549 A (RANDKLEV RONALD M) 9. November 1982 (1982-11-09) * Spalte 5, Zeile 30 - Zeile 40; Ansprüche 1-4 * | 1,7-16 | |
| X | EP 0 241 277 A (DENTSPLY INT INC) 14. Oktober 1987 (1987-10-14) * das ganze Dokument * | 1,2,6-16 | |
| D,X | DE 43 23 143 C (SCHOTT GLASWERKE) 1. Dezember 1994 (1994-12-01) * Ansprüche * | 1,2,6-16 | |
| D,A | EP 0 716 049 A (ZEISS STIFTUNG ; SCHOTT GLASWERKE (DE)) 12. Juni 1996 (1996-06-12) * Ansprüche * | 1-16 | |
| D,A | US 5 215 459 A (T. NEY ET AL.) 1. Juni 1993 (1993-06-01) * das ganze Dokument * | 1-16 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 15. Februar 2000 | Prüfer Reed1jk, A |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 8560

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-02-2000

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| GB 2202221 A | 21-09-1988 | JP 7055882 B | 14-06-1995 |
| | | JP 63201038 A | 19-08-1988 |
| | | AU 604835 B | 03-01-1991 |
| | | AU 1142988 A | 18-08-1988 |
| | | BE 1002180 A | 02-10-1990 |
| | | CA 1292017 A | 12-11-1991 |
| | | CH 675682 A | 31-10-1990 |
| | | DE 3804469 A | 25-08-1988 |
| | | FR 2610916 A | 19-08-1988 |
| | | SE 470154 B | 22-11-1993 |
| | | SE 8800483 A | 14-08-1988 |
| | | US 4900697 A | 13-02-1990 |
| US 4358549 A | 09-11-1982 | US RE32073 E | 28-01-1986 |
| | | AU 550056 B | 27-02-1986 |
| | | AU 7534881 A | 05-04-1982 |
| | | CA 1157892 A | 29-11-1983 |
| | | EP 0059194 A | 08-09-1982 |
| | | IT 1142743 B | 15-10-1986 |
| | | JP 57501376 T | 05-08-1982 |
| EP 0241277 A | 14-10-1987 | WO 8200827 A | 18-03-1982 |
| | | GB 2190372 A | 18-11-1987 |
| | | AT 100310 T | 15-02-1994 |
| | | AU 602683 B | 25-10-1990 |
| | | AU 7111887 A | 15-10-1987 |
| | | BR 8701666 A | 12-01-1988 |
| | | CA 1273028 A | 21-08-1990 |
| | | DE 3788816 D | 03-03-1994 |
| | | DE 3788816 T | 05-05-1994 |
| | | ES 2061491 T | 16-12-1994 |
| | | JP 63182238 A | 27-07-1988 |
| | | US 4814362 A | 21-03-1989 |
| | | ZA 8702447 A | 25-11-1987 |
| DE 4323143 C | 01-12-1994 | AU 6340694 A | 19-01-1995 |
| | | EP 0634373 A | 18-01-1995 |
| | | JP 7033476 A | 03-02-1995 |
| EP 0716049 A | 12-06-1996 | DE 4443173 A | 04-07-1996 |
| | | AU 706521 B | 17-06-1999 |
| | | AU 4020595 A | 13-06-1996 |
| | | JP 8225423 A | 03-09-1996 |
| | | US 5641347 A | 24-06-1997 |
| US 5215459 A | 01-06-1993 | DE 4023744 A | 06-02-1992 |

EPO FORM P0461

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 8560

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-02-2000

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5215459 A | | AT 143609 T | 15-10-1996 |
| | | DE 59108240 D | 07-11-1996 |
| | | EP 0468518 A | 29-01-1992 |
| | | ES 2091839 T | 16-11-1996 |
| | | JP 4250164 A | 07-09-1992 |
| <hr/> | | | |

EPO FORM P0461